

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-399154

出 願 人

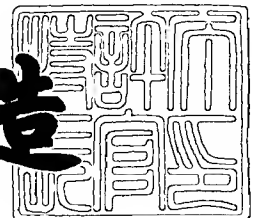
Applicant(s):

東ソー株式会社

2001年12月21日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3110492

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA211-0361

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/42

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県新南陽市政所4丁目6番6-404号

 【氏名】 原 靖

【特許出願人】

 【識別番号】 000003300

 【氏名又は名称】 東ソー株式会社

 【代表者】 田代 圓

 【電話番号】 (03)5427-5134

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2000-369625

 【出願日】 平成12年11月30日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003610

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト剥離剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 過酸化物及び第四級アンモニウム塩からなることを特徴とするレジスト剥離剤。

【請求項 2】 第四級アンモニウム塩が、第四級アンモニウムヒドロキシドであることを特徴とする請求項 1 に記載のレジスト剥離剤。

【請求項 3】 第四級アンモニウム塩が、テトラアルキルアンモニウム塩又はトリアルキル-ヒドロキシアルキルアンモニウム塩であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のレジスト剥離剤。

【請求項 4】 過酸化物が、過酸化水素、過硫酸塩、過ホウ酸塩、過炭酸塩、有機過酸、及び有機ハイドロパーオキシドからなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【請求項 5】 過酸化物及び第四級アンモニウム塩に、アミン類、水溶性有機溶媒、及び水からなる群より選ばれる少なくとも一種を添加することを特徴とする請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【請求項 6】 水溶性有機溶媒が、スルホキシド類、スルホン類、N，N-ジメチルホルムアミド、アミド類、ラクタム類、イミダゾリジノン類、グリコール類、及びグリコールエーテル類からなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 5 のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【請求項 7】 チタン酸化物を剥離することを特徴とする請求項 1 ～請求項 6 のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術野】

本発明は、半導体集積回路、プリント配線基板の製造工程におけるフォトレジスト層及びチタン酸化物を剥離するための剥離剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路は、基体上にフォトリソを塗布し、露光、現像の後、エッチングを行い、回路を形成した後、フォトリソを基体上から剥離するか、回路形成の後、アッシングを行い、リソを除去した後、残ったリソ残渣を剥離する方法で製造される。フォトリソを基体上から剥離するため、あるいはリソ残渣を基体上から剥離するため、従来、様々なリソ剥離剤が提案されてきた。特開昭62-49355号公報にはアルカノールアミン類を用いたリソ剥離液組成物が開示されている。ところが、アルカノールアミンを用いた剥離液組成物では、ドライエッチング、アッシング、イオン注入などの処理をされ無機物的性質に変質したリソ残渣の剥離には不十分となっている。また、最新のサブミクロン処理技術では、TiN、TiSiなどを含む金属材料が使用されるが、これらの金属材料を使用した場合、処理中にチタン酸化物などの安定な副産物が生じる。チタン酸化物は従来使用されてきたアルカノールアミンでは剥離することができなかった。

【0003】

そこで、最近になってより剥離性の優れたリソ用剥離液組成物としてヒドロキシルアミンを含むものが提案された。例えば特開平4-289866号公報には、ヒドロキシルアミンとアルカノールアミンを含むリソ用剥離液組成物が、特開平6-266119号公報にはヒドロキシルアミン、アルカノールアミン、カテコールを含むリソ用剥離液組成物が提案されている。このヒドロキシルアミンを含むリソ用剥離組成物は、優れたチタン酸化物剥離性を示すものの、不安定な化合物のため、分解、爆発などの危険性がある。

【0004】

さらに、過酸化水素と酸を組み合わせたリソ剥離剤も提案されているが（特開昭64-15740号公報）、塩基性で溶解するアルカリ現像型のフォトリソの剥離には最適とは言えなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、従来提案されてきたリソ剥離剤は、剥離性、特にチタン

酸化物の剥離性が不十分であったり、分解、爆発の危険性がある。そのため、本発明の目的は、爆発の危険性の高いヒドロキシルアミンを含有せず、優れたレジスト剥離性、チタン酸化物剥離性を示すレジスト剥離剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、レジスト剥離剤について鋭意検討した結果、過酸化物及び第四級アンモニウム塩からなるレジスト剥離剤が、レジスト剥離性及びチタン酸化物剥離性に優れたレジスト剥離剤として用いることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、過酸化物及び第四級アンモニウム塩からなることを特徴とするレジスト剥離剤である。

【0008】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0009】

本発明のレジスト剥離剤の必須成分は、過酸化物及び第四級アンモニウム塩である。

【0010】

本発明のレジスト剥離剤に使用される過酸化物とは、過酸化水素、過硫酸塩、過ホウ酸塩、過炭酸塩、有機過酸、及び有機ハイドロパーオキシドからなる群より選ばれる少なくとも一種である。

【0011】

過酸化水素は、無水、水溶液のほかに、尿素や第四級アンモニウム塩などの過酸化水素化物も使用できる。ただし、最も一般的には水溶液である。第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物とは、第四級アンモニウム塩に対し、過酸化水素が結晶水のように配位したものを言う。第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物は、安定な化合物であり、結晶の形で、空气中、室温で単離することも可能である。本発明のレジスト剥離剤には過酸化水素以外の成分も存在するため過酸化水素水の濃度を限定することは困難であるが、レジスト剥離性能が十分に発揮される

まで水を除去するのに多大な時間と労力を要することや、第四級アンモニウム塩と混合した際に発熱、分解が生じ取扱が困難になること等を考慮すると、0.1%～80%の過酸化水素水を使用するのが好ましい。

【0012】

過硫酸塩、過ホウ酸塩、過炭酸塩などの無機過酸塩は、アンモニア、アミンとの塩、又は第四級アンモニウム塩として使用するのが好ましい。それ以外の塩、例えばナトリウム塩、カリウム塩などを使用することもできるが、金属イオンの除去が必要となり、工業的には有利でない。例えば、無機過酸化塩を例示すると、過硫酸アンモニウム、過ホウ酸アンモニウム、過炭酸アンモニウム等が挙げられるが、これら以外の塩を使用しても一向に差し支えない。

【0013】

有機過酸としては、第四級アンモニウム塩と混合しても安定であれば、化合物は特に限定されないが、あえて例示すると、過ギ酸、過酢酸、過酸化ベンゾイル、*m*-クロロ過安息香酸などが挙げられる。

【0014】

有機ハイドロパーオキシドとは、一般式 $R-O-O-H$ （ R はアルキル、アリールなどを表す）で示される化合物であり、例示すると、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド、クミルハイドロパーオキシドなどが挙げられる。

【0015】

本発明のレジスト剥離剤に使用できる第四級アンモニウム塩は、アルカリ性を示すものならいずれも使用することができるが、第四級アンモニウムヒドロキシドが特に好ましい。ヒドロキシド以外の塩（例えば、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、フェノール塩などの弱酸の塩）も問題なく使用することができるが、レジスト剥離性、チタン酸化物剥離性にはヒドロキシドが最も優れている。第四級アンモニウムヒドロキシドを例示すると、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド（TEAH）、テトラ-*n*-プロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAH）、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウムヒド

ロキシド、トリメチルー２-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド (TMHEAH) などのトリアルキルーヒドロキシアルキルアンモニウムヒドロキシドが挙げられる。

【0016】

本発明のレジスト剥離剤は、過酸化物及び第四級アンモニウム塩以外に、アミン類、水溶性有機溶媒、及び水からなる群より選ばれる少なくとも一種を添加することができる。

【0017】

本発明に用いるアミン類としては、レジスト剥離剤として一般に使用されるアミン類を添加しても良い。具体的には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、２-(２-アミノエトキシ)エタノール、N-(２-アミノエチル)エタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-(２-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-(２-ヒドロキシエチル)モルホリンなどのアルカノールアミン類、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ピペラジン、N-(２-アミノエチル)ピペラジン、トリエチレンジアミンなどのエチレンアミン類、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N-メチルピペラジン、N,N,N'-トリメチルアミノエチルピペラジンなどのN-アルキルエチレンアミン類、エチレンアミン以外のプロパンジアミン、ブタンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのジアミン類、イミダゾール、１-メチルイミダゾール、２-メチルイミダゾール、１,２-ジメチルイミダゾール、１,２,４,５-テトラメチルイミダゾール、２-エチル-４-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、モルホリン、シクロヘキシルアミン、２-エチル-ヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリンなどのモノアミン類、トリエチル

アミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミンなどのアルキルアミン類が挙げられる。また、腐食、危険性を鑑みれば好ましいことではないが、ヒドロキシルアミン類も添加することができる。これらアミン類は単独で使用しても良いし、二種類以上を混合して使用しても良い。

【0018】

本発明に用いる水溶性有機溶媒としては、レジスト剥離剤として一般に使用しているものを使用することができる。水溶性有機溶媒を例示すると、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジエチルスルホンなどのスルホン類、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミドなどのアミド類、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドンなどのラクタム類、1，3-ジメジル-2-イミダゾリジノンなどのイミダゾリジノン類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどのグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルなどのグリコールエーテル類が挙げられる。これら水溶性有機溶媒は単独で使用しても良いし、二種類以上を混合して使用しても良い。

【0019】

過酸化物、第四級アンモニウム塩、水、アミン類、及び水溶性有機溶媒の比率は、それぞれ使用する化合物が異なると変化するため、限定することは困難であるが、好ましくは、過酸化物が0.1～30重量%、第四級アンモニウム塩が1～50重量%、水が1～90重量%、アミン類が1～50重量%、水溶性有機溶

媒が 1 ～ 5 0 重量%である。さらに好ましくは、過酸化物が 0. 5 ～ 2 5 重量%、第四級アンモニウム塩が 5 ～ 5 0 重量%、水が 1 ～ 9 0 重量%、アミン類が 1 ～ 4 0 重量%、水溶性有機溶媒が 1 ～ 5 0 重量%である。特に好ましくは、過酸化物が 1 ～ 2 5 重量%、第四級アンモニウム塩が 5 ～ 4 0 重量%、水が 1 ～ 9 0 重量%、アミン類が 1 ～ 3 0 重量%、水溶性有機溶媒が 1 ～ 5 0 重量%である。この範囲をはずれても使用できないことはないが、レジストの剥離性、安定性が低下する。

【 0 0 2 0 】

本発明のレジスト剥離剤は、レジストを剥離する際に各成分を添加して使用しても良いし、あらかじめ各成分を混合しておいてから使用しても良い。

【 0 0 2 1 】

本発明のレジスト剥離剤は、ポジ型、ネガ型を含めて、アルカリ水溶液で現像できるレジストに利用できる。

【 0 0 2 2 】

本発明のレジスト剥離剤は、無機質基体上に塗布されたフォトレジスト膜、または無機基体上に塗布されたフォトレジスト膜をドライエッチング後に残存するフォトレジスト層、あるいはドライエッチング後にアッシングを行い残存するフォトレジスト残渣物などを剥離するのに用いられる。また、チタン酸化物などの副生成物を剥離するのに用いられる。チタン酸化物には 4 価、3 価、2 価の酸化物があり、4 価のチタン酸化物（二酸化チタン）が最も難溶性で剥離しにくい。が、本発明のレジスト剥離剤は、最も難溶性なチタン酸化物（二酸化チタン）を含め、いずれのチタン酸化物も剥離することができる。その際には、加熱、超音波などで剥離を促進しても良い。

【 0 0 2 3 】

本発明のレジスト剥離剤の使用方法は浸漬法が一般的であるが、その他の方法を使用しても一向に差し支えない。

【 0 0 2 4 】

【実施例】

本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定さ

れるものではない。

実施例 1～実施例 12、比較例 1～比較例 6

シリコンウェハ上に、市販のポジ型フォトリソレジストを $2\mu\text{m}$ の厚みで塗布し、プリバークした。次いで、マスクパターンを介して露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドで現像した。エッチングを行った後、プラズマアッシング処理を行った。このシリコンウェハを表 1 に示す剥離液に 80°C 、30 分浸漬し、その後水洗いし、乾燥した。表面を走査型電子顕微鏡で観察し、レジスト変質膜の剥離性、及びチタン酸化物の剥離性を調べた。

【0025】

実施例の剥離液は、 30°C で第四級アンモニウム塩水溶液に過酸化物を添加し、過剰の水を除き、アミン類、水溶性有機溶媒を添加して調製した。なお、過酸化水素の場合は、35% 過酸化水素水を使用し、 80°C で第四級アンモニウム塩水溶液に過酸化水素水を添加した。

<レジスト剥離性及びチタン酸化物剥離性>

変質膜の剥離性及びチタン酸化物の剥離性は以下の様に評価した。

【0026】

○：剥離性良好

△：一部残存物有り

×：大部分残存していた

なお、表 1 の記載を簡潔にするため、以下の略記号を使用した。

【0027】

TMAH：テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

TEAH：テトラエチルアンモニウムヒドロキシド

TPAH：テトラ- n -プロピルアンモニウムヒドロキシド

TMHEAH：

トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド

TETA：トリエチレンテトラミン

MEA：モノエタノールアミン

HA：ヒドロキシルアミン

HPO : 過酸化水素

APS : 過硫酸アンモニウム

APB : 過ホウ酸アンモニウム

APC : 過炭酸アンモニウム

BPO : 過酸化ベンゾイル

TBHPO : ターシャリーブチルヒドロパーオキシド

DMSO : ジメチルスルホキシド

【0028】

【表 1】

	組成（括弧内は重量％）					レジスト 剥離性	チタン酸化物 剥離性
	第四級アンモニ ウム塩	過酸化物	その他				
実施例 1	TMAH(16)	HPO(6)	水(78)	—	—	○	○
実施例 2	TMAH(14)	HPO(5)	水(70)	TETA(11)	—	○	○
実施例 3	TMAH(14)	HPO(5)	水(70)	—	DMSO(11)	○	○
実施例 4	TEAH(30)	HPO(15)	水(55)	—	—	○	○
実施例 5	TEAH(16)	HPO(10)	水(60)	TETA(4)	DMSO(10)	○	○
実施例 6	TPAH(7)	HPO(3)	水(90)	—	—	△	○
実施例 7	TMHEAH(20)	HPO(5)	水(75)	—	—	○	○
実施例 8	TMAH(10)	APS(5)	水(85)	—	—	○	△
実施例 9	TMAH(8)	APB(2)	水(90)	—	—	○	△
実施例 10	TEAH(12)	APC(3)	水(85)	—	—	○	△
実施例 11	TEAH(7)	BPO(3)	水(85)	DMSO(5)	—	○	△
実施例 12	TPAH(15)	TBHP(5)	水(85)	TETA(5)	—	○	△
比較例 1	TMAH(16)	—	水(84)	—	—	△	×
比較例 2	—	HPO(6)	水(94)	—	—	×	△
比較例 3	TMAH(100)	—	—	—	—	△	×
比較例 4	—	APS(100)	—	—	—	×	×
比較例 5	MEA(16)	—	水(70)	TETA(4)	DMSO(10)	△	×
比較例 6	HA(16)	—	水(70)	TETA(4)	DMSO(10)	○	○

【発明の効果】

本発明のレジスト剥離剤は、不安定で危険性の高いヒドロキシルアミンを含まず、優れたレジスト剥離性、チタン酸化物剥離性を示すレジスト剥離剤として使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、爆発の危険性の高いヒドロキシルアミンを含有せず、優れたレジスト剥離性、チタン酸化物剥離性を示すレジスト剥離剤を提供することにある。

【解決手段】 過酸化物及び第四級アンモニウム塩からなるレジスト剥離剤を製造し、用いる。

【選択図】 選択図なし

特 2000-399154

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-399154
受付番号	50001695923
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成13年 1月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年12月27日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003300]

1. 変更年月日 1990年12月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 山口県新南陽市開成町4560番地
氏 名 東ソー株式会社